

Accession Nbr :

1995-124571 [17]

Related Acc. Nbrs :

1999-231575

Sec. Acc. CPI :

C1995-056751

Sec. Acc. Non-CPI :

N1995-098548

Title :

Biaxially oriented polypropylene film for packaging and laminating - has an isotacticity of at least 95 percent, a base layer with no resin and a high elastic modulus in both directions.

Derwent Classes :

A17 A92 A94 P73

Patent Assignee :

(FARH) HOECHST TRESPAPHAN GMBH

(FARH) HOECHST AG

(DRIE/) DRIES T

(MURS/) MURSCHALL U

(PEIF/) PEIFFER H

(SCHL/) SCHLOEGL G

Inventor(s) :

DRIES T; MURSCHALL U; PEIFFER H; SCHLOEGL G

Nbr of Patents :

6

Nbr of Countries :

8

Patent Number :

 EP-645426 A1 19950329 DW1995-17 C08L-023/10 Ger 19p *

AP: 1994EP-0114857 19940921

DSR: BE DE ES FR GB IT NL

 DE4337250 A1 19950330 DW1995-18 C08L-023/12 16p

AP: 1993DE-4337250 19931102

 EP-645426 B1 19990707 DW1999-31 C08L-023/10 Ger

FD: Related to EP-909638

AP: 1994EP-0114857 19940921; 1998EP-0123677 19940921

DSR: BE DE ES FR GB IT NL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DE59408466 G 19990812 DW1999-38 C08L-023/10
FD: Based on EP-645426
AP: 1994DE-5008466 19940921; 1994EP-0114857 19940921

ES2136143 T3 19991116 DW2000-01 C08L-023/10
FD: Based on EP-645426
AP: 1994EP-0114857 19940921

US20020032295 A1 20020314 DW2002-22 C08F-210/00
AP: 1994US-0312295 19940926

Priority Details :

1993DE-4337250 19931102; 1993DE-4332835 19930927

Citations :

DE3940173; DE4128820; EP-282917; EP-298730; EP-538746

IPC s :

C08F-210/00 C08L-023/10 C08L-023/12 B29C-055/12 B32B-027/20 B32B-027/32 B65D-065/38 C08J-005/18

Abstract :

EP-645426 A

Biaxially oriented polypropylene film (I) has an isotactic index (by ¹³C-NMR analysis) of at least 95% in the n-heptane-insol. component, a base layer contg. no resin, and elastic moduli of more than 2500 N/mm² in the machine direction (L) and more than 4000 N/mm² in the transverse direction (T).

Also claimed are (i) prodn. of (I) by orienting with stretch ratios of 5-9:1 and 5-10:1 in directions L and T respectively; and (ii) packaging material contg. (I).

USE - Used as packaging film and laminating film (claimed).

ADVANTAGE - Provides biaxially oriented polypropylene film with improved barrier properties w.r.t. water vapour and oxygen, improved mechanical properties (esp. high modulus in the machine direction), high gloss (and transparency if required), good scratch resistance and good running properties on high-speed machines. (Dwg.0/1)

Manual Codes :

CPI: A04-G03E1 A12-P01A A12-S06B

Update Basic :

1995-17

Update Equivalents :

1995-18; 1999-31; 1999-38; 2000-01; 2002-22

Update Equivalents (Monthly) :

2002-04

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 645 426 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94114857.9**

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 23/10, B32B 27/32,
C08J 5/18**

(22) Anmeldetag: **21.09.94**

(30) Priorität: **27.09.93 DE 4332835
02.11.93 DE 4337250**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.03.95 Patentblatt 95/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

D-65926 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder: **Peiffer, Herbert, Dr.
Thüringer Strasse 26
D-55126 Mainz (DE)**
Erfinder: **Dries, Thomas, Dr.
Chambolle-Musigny-Strasse 22.
D-55270 Schwabenheim (DE)**
Erfinder: **Murschall, Ursula, Dr.
Im Bacchuswinkel 11
D-55283 Nierstein (DE)**
Erfinder: **Schlögl, Gunter, Dr.
Finkenweg 2
D-65779 Kelkheim (DE)**

(54) **Biaxial orientierte Polypropylenfolie mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Mechanik und Barriere.**

(57) Es wird eine biaxial orientierte Polypropylenfolie beschrieben. Der n-heptanunlösliche Anteil der Folie weist einen Kettenisotaxie-Index, gemessen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie, von mindestens 95 % auf. Die Basis-schicht enthält im wesentlichen kein Harz. Der Elastizitätsmodul der Folie in Längsrichtung ist größer 2 500 N/mm². Der Elastizitätsmodul der Folie in Querrichtung ist größer 4 000 N/mm². Außerdem wird ein Verfahren zur Herstellung der Polypropylenfolie beschrieben sowie ihre Verwendung.

EP 0 645 426 A1

Die Erfindung betrifft eine Polypropylenfolie mit verbesserten Barriereigenschaften hinsichtlich Durchtritt von Wasserdampf und Sauerstoff und verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Folien, insbesondere von Folien für den Verpackungssektor, hat in letzter Zeit an Bedeutung zugenommen. Aus Kosten- und aus Umweltgründen wünscht die Verpackungsindustrie immer dünnere Folien bei gleichbleibender Maschinengängigkeit und gleichbleibenden bzw. verbesserten Barriereigenschaften, insbesondere hinsichtlich Durchtritt von Wasserdampf und Sauerstoff.

Dünnere Folien haben jedoch eine überproportional schlechtere Steifigkeit in Maschinenrichtung und damit ein wesentlich schlechteres Maschinenlaufverhalten, insbesondere auf den heutigen schnellaufenden Einschlagsmaschinen. Daneben verringern sich mit der Reduzierung der Foliendicke die Barriereigenschaften ebenfalls überproportional. Infolge der schlechteren Barriereigenschaften dünner Folien wird die Schutzwirkung der Folie gegenüber Verderben des Füllgutes stark eingeschränkt.

Die Steifigkeit (S) der Folie ist proportional dem Elastizitätsmodul (E) und der dritten Potenz der Dicke (d) [$S = E \cdot d^3$]. Daher hat man bei dünneren Folien nur die Möglichkeit, den Verlust an Steifigkeit über den Elastizitätsmodul der Folie zu kompensieren.

Die Erhöhung des Elastizitätsmoduls (E-Modul) in Maschinenrichtung ist seit jeher Gegenstand intensiver Bemühungen, weil diese mechanische Eigenschaft in unmittelbarem Zusammenhang mit der anwendungstechnischen Eignung steht und somit das Verarbeitungsverhalten direkt bestimmt.

Wie in den Produkt-Übersichten der Firmen Mobil Plastics Europe und Hoechst AG dargestellt liegt beispielsweise der Zug-E-Modul (DIN 53 457, ASTM 882) von üblichen boPP-Folien in Längsrichtung unabhängig von der Dicke zwischen 2 000 und 2 200 N/mm².

Die Barriere von boPP-Folien hinsichtlich Wasserdampf (WDD) und Sauerstoff (SDD) nimmt mit der Foliendicke ab. Im üblichen Dickenbereich von boPP-Folien (4 bis 100 µm) besteht z. B. zwischen der Wasserdampfbarriere (WDD) und der Dicke (d) näherungsweise ein hyperbolischer Zusammenhang ($WDD \cdot d = \text{const.}$). Die Konstante hängt im wesentlichen von der Rohstoffzusammensetzung und den Streckbedingungen ab. Für boPP-Verpackungsfolien nach dem Stand der Technik hat die Konstante einen Wert von etwa: $\text{const.} = 28 \text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wurde hierbei nach DIN 53 122 gemessen. Aus den genannten Produkt-Übersichten geht hervor, daß beispielsweise die Wasserdampfdurchlässigkeit einer 25 µm dicken boPP-Folie bei $1,1 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ liegt.

Es ist bekannt, bei boPP-Folien den E-Modul in Maschinenrichtung entweder über die Verfahrenstechnik oder über Rohstoffmodifikationen oder die Kombination beider Möglichkeiten zu erhöhen.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von hochfesten Polypropylenfolien ist ein drei- oder mehrstufiges Streckverfahren, wie es beispielsweise in der EP-B-0 116 457 beschrieben ist. Ein solches Herstellverfahren hat jedoch den Nachteil, daß es eine zusätzliche Vorrichtung zur Nachlängsstreckung benötigt und dadurch sehr aufwendig ist. Darüber hinaus ist es gegen Störungen im Produktionsablauf, z. B. Folienabrisse, sehr anfällig.

Ferner weisen solche nachlängsgestreckten Folien einen gegenüber lediglich biaxial verstreckten Folien deutlich erhöhten Längsschrumpf auf, der es in der Regel verhindert, daß die Folien eine thermische Trocknung, wie sie z. B. nach dem Aufbringen von Klebmassen zum Teil noch üblich ist, ohne unerwünschte Schrumpffalten überstehen.

Die Modifizierung der für die Herstellung von hochfesten Polypropylenfolien verwendeten Rohstoffe mit verschiedenen Kohlenwasserstoffharzen ist beispielsweise in der US-A-3,937,762 beschrieben. Eine solche Rohstoffmodifizierung ermöglicht die Herstellung von Polypropylenfolien, deren mechanische Festigkeit in Längsrichtung gegenüber Folien aus unmodifizierten Rohstoffen deutlich verbessert ist, die Werte nachlängsverstreckter Folien jedoch nicht erreicht, und deren Schrumpf in Längsrichtung ebenfalls relativ hoch ist.

In der EP-A-0 406 642 wird eine boPP-Folie mit hoher mechanischer Festigkeit beschrieben. Der hohe E-Modul in Längsrichtung wird dadurch erreicht, daß die Basisschicht 5 bis 30 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes und 0,01 bis 1,0 Gew.-% eines Nukleierungsmittels enthält. Über Barriereigenschaften wird in dieser Schrift keine Aussage gemacht. In den Beispielen wird eine Harzkonzentration von 20 Gew.-% angegeben.

Derartig hohe Harzkonzentrationen führen zu Problemen bei der Folienherstellung. Insbesondere treten nach kurzer Zeit Ablagerungen an der Schnecke des Plastifizierextruders und an den Walzen der Längsstreckung auf. Daneben führt die Zugabe von Nukleierungsmittel in der angegebenen Konzentration zu optischen Foliendefekten in Form von sogenannten "Stippen" und "Blasen", die natürlich äußerst unerwünscht sind. Außerdem ist das Regenerat derartiger Folien aufgrund von Agglomeratneigung im Folienherstellprozeß nicht mehr einsetzbar. Weiterhin sind die in den Beispielen 3 bis 6 der EP-A-0 406 642 angegebenen Streckverhältnisse auf keiner Produktionsmaschine bei den üblichen Geschwindigkeiten mit

dem dort beschriebenen Homopolymer zu realisieren. Es treten ständig Folienabrisse, insbesondere in der Querstreckung auf.

Hervorragende mechanische Eigenschaften lassen sich durch die Kombination eines Harzzusatzes zum eingesetzten Rohstoff mit einem Nachlängsstreckprozeß erzielen. Eine entsprechende Vorgehensweise ist in der EP-A-0 079 520 beschrieben; es werden Elastizitätsmodule in Längsrichtung von 4 000 bis 6 000 N/mm² erreicht. Allerdings hat auch dieses Verfahren den Nachteil, daß ein aufwendiges und störanfälliges Nachlängsstreckverfahren erforderlich ist.

In der US-A-4,921,749 (= EP-A-0 247 898) wird eine siegelfähige boPP-Folie mit verbesserten mechanischen und optischen Eigenschaften beschrieben. Ebenfalls verbessert sind die Siegelbarkeit der Folie und die Durchlässigkeit für Wasserdampf und Sauerstoff. Sämtliche Verbesserungen resultieren aus der Zugabe eines niedermolekularen Harzes in die Basisschicht. Der Harzanteil beträgt dabei zwischen 3 und 30 Gew.-%. Das Harz hat ein Molekulargewicht deutlich kleiner als 5 000, bevorzugt kleiner als 1 000, und beträgt beispielsweise 600. Der Erweichungspunkt des Harzes liegt bei 120 bis 140 °C.

In der EP-A-0 468 333 wird eine siegelfähige Folie mit verbesserten Barriereigenschaften hinsichtlich Durchtritt von Wasserdampf und Sauerstoff bei gleichzeitig guten Gleiteigenschaften und niedrigen Schrumpfwerten beschrieben. Die kennzeichnenden Merkmale dieser boPP-Folie sind darin zu sehen, daß sie aus einer Basisschicht aufgebaut ist, welche aus einem Polypropylen und einem Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von größer 140 °C besteht, und daß sie wenigstens eine siegelfähige Deckschicht aufweist, die gegebenenfalls zusätzlich ein Kohlenwasserstoffharz enthält. Die Basisschicht und die Deckschicht enthalten mindestens ein Antiblockmittel und/oder ein Gleitmittel.

In der US-A-4,921,749 und in der EP-A-0 468 333 werden hohe Konzentrationen an Kohlenwasserstoffharz eingesetzt, um die Barriereigenschaften zu erhöhen. Derartig hohe Harzgehalte führen zu Problemen bei der Folienherstellung. Insbesondere treten nach kurzer Zeit Harzablagerungen an der Schnecke des Extruders und an den Längsstreckwalzen auf. Infolge der hohen Harzgehalte zeigen die Folien hohe Warmblockwerte und weisen eine störende Blockneigung bei der Weiterverarbeitung auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine biaxial orientierte Polypropylenfolie zur Verfügung zu stellen, die sich durch einen hohen E-Modul in Maschinenrichtung und erhöhte Barriereigenschaften hinsichtlich Durchtritt von Wasserdampf und Sauerstoff auszeichnet. Die Nachteile des Nachlängsstreckprozesses wie technische Umbauten an der Produktionsmaschine, Störungen durch häufige Folienabrisse und hoher Restschrumpf der boPP-Folien sollen vermieden werden. Weiterhin muß gewährleistet sein, daß das Regenerat in einer Konzentration von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder zugeführt werden kann. Die Folie muß lauf- und verfahrenssicher bei Produktionsgeschwindigkeiten von bis zu 400 m/min herstellbar sein, ohne daß Harzablagerungen im Herstellprozeß auftreten. Andere physikalische Folieneigenschaften, die im Hinblick auf deren Verwendung als Verpackungsfolie und/oder als Kaschierfolie gefordert sind, dürfen nicht nachteilig beeinflusst werden. Die Folie soll einen hohen Glanz, keine optischen Defekte in Form von Stippen oder Blasen, eine gute Kratzfestigkeit, bei einer niedrigen Foliendicke einen störungsfreien Lauf auf schnellaufenden Verpackungsmaschinen und im Falle transparenter Folientypen eine niedrige Folientrübung aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch eine biaxial orientierte Polypropylenfolie gelöst, deren kennzeichnende Merkmale darin bestehen, daß der n-heptanunlösliche Anteil der Folie einen Kettenisotaxie-Index, gemessen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie, von mindestens 95 % aufweist, daß die Basisschicht im wesentlichen kein Harz enthält und daß der Elastizitätsmodul der Folie in Längsrichtung größer 2 500 N/mm² und der Elastizitätsmodul der Folie in Querrichtung größer 4 000 N/mm² ist. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung an, welche nachstehend zusätzlich erläutert werden.

Erfindungsgemäß kann die Folie einschichtig sein und besteht dann nur aus der im folgenden beschriebenen Basisschicht. Die Basisschicht ist im Sinne der vorliegenden Erfindung diejenige Schicht, welche die größte Schichtdicke von allen vorhandenen Schichten aufweist. Im allgemeinen macht die Basisschicht mindestens 40 %, vorzugsweise 50 bis 98 %, der Gesamtfoliendicke aus. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Folie auf ihrer Basisschicht mindestens eine, gegebenenfalls beidseitig Deckschicht/en auf, welche die äußere Schicht der Folie bildet. In einer weiteren Ausführungsform weist die Folie auf ihrer Basisschicht mindestens eine, gegebenenfalls beidseitig Zwischenschicht/en auf.

Die Basisschicht der Folie enthält im allgemeinen mindestens 85 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basisschicht, eines nachstehend beschriebenen Propylenhomopolymeren.

Dieses Propylenhomopolymer enthält im allgemeinen mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propylen. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-% bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenhomopolymere.

Das Propylenhomopolymere der Basisschicht hat im allgemeinen einen Schmelzpunkt von 140 bis 165 °C, vorzugsweise von 155 bis 162 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des Polymeren beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Ausgangspolymere. Der n-heptanunlösliche Anteil des Propylenhomopolymeren ist hochisotaktisch. Der mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmte Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils beträgt mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 %.

Die Molekulargewichtsverteilung des Propylenhomopolymeren kann je nach Anwendungsgebiet in breiten Grenzen variieren. Das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n liegt im allgemeinen zwischen 2 und 15.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie liegt das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n bei 2 bis 6, ganz besonders bevorzugt bei 3,5 bis 5. Eine derartig enge Molekulargewichtsverteilung des Propylenhomopolymeren der Basisschicht erreicht man beispielsweise durch dessen peroxidischen Abbau.

Ein Maß für den Grad des Abbaus des Polymeren ist der sogenannte Abbaufaktor A, welcher die relative Änderung des Schmelzflußindex nach DIN 53 735 des Polypropylens, bezogen auf das Ausgangspolymere, angibt.

$$A = \frac{MFI_2}{MFI_1}$$

MFI_1 = Schmelzflußindex des Propylenpolymeren vor dem Zusatz des organischen Peroxids

MFI_2 = Schmelzflußindex des peroxidisch abgebauten Propylenpolymeren

Im allgemeinen liegt der Abbaufaktor A des eingesetzten Propylenpolymeren in einem Bereich von 3 bis 15, vorzugsweise 6 bis 10.

Als organische Peroxide sind Dialkylperoxide besonders bevorzugt, wobei unter einem Alkylrest die üblichen gesättigten geradkettigen oder verzweigten niederen Alkylreste mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen verstanden werden. Insbesondere sind 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan oder Di-t-butylperoxid bevorzugt.

Darüber hinaus kann die Basisschicht zusätzlich übliche Additive wie Antiblockmittel, Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Gleitmittel und Pigmente in jeweils wirksamen Mengen enthalten. Sie enthält jedoch im wesentlichen kein Harz. Die Angabe "im wesentlichen" bedeutet, daß ein geringer Harzgehalt, welcher die Folieneigenschaften nicht beeinflusst, möglich ist, wobei dieser Gehalt im allgemeinen unter 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, liegt. Harze sind als solche aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise EP-A-0 406 642 oder EP-A-0 247 898, und umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung solche, deren mittleres Molekulargewicht M_w wesentlich niedriger ist als das der Propylenpolymeren, die die Schichten der Folie aufbauen. Im allgemeinen liegt das mittlere Molekulargewicht M_w der Harze unter 5 000. Harze sind beispielsweise ein nichthydriertes Styrolpolymerisat, ein Methylstyrol-Styrol-Copolymerisat, ein Pentadien- bzw. Cyclopentadiencopolymerisat, ein α - oder β -Pinen-Polymerisat, Kolophonium oder Kolophoniumderivate oder Terpenpolymerisate und hydrierte Verbindungen hiervon bzw. ein hydriertes α -Methylstyrol-Vinytoluol-Copolymerisat.

Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate, polyethermodifizierte, d. h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Polydiorganosiloxane (Polydialkylsiloxane, Polyalkylphenylsiloxane und dergleichen) und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit ω -Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Des weiteren wird Glycerinmonostearat in einer Menge von 0,03 % bis 0,5 % bevorzugt als Antistatikum eingesetzt.

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanaminformaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 μ m, insbesondere 2 und 5 μ m, wobei Teilchen mit einer kugelförmigen Gestalt, wie in der EP-A-0 236 945 und der DE-A-38 01 535 beschrieben, besonders geeignet sind.

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,01 bis 0,25 Gew.-% in der Basisschicht. Ein insbesondere geeignetes

5 aliphatisches Säureamid ist Erucasäureamid.

Der Zusatz von Polydimethylsiloxanen ist im Bereich von 0,02 bis 2,0 Gew.-% bevorzugt, insbesondere Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität von 5 000 bis 1 000 000 mm²/s.

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere α -Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. 10 Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate.

Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)- 15 benzol sind besonders vorteilhaft.

Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 μ m, einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10 μ m und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m²/g.

Pigmente umfassen solche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken 20 führen. Die färbende Wirkung der Pigmente wird durch die Teilchen selbst verursacht. Der Begriff "Pigment" ist im allgemeinen an eine Teilchengröße von 0,01 bis maximal 1 μ m gebunden und umfaßt sowohl sogenannte "Weißpigmente", welche die Folien weiß einfärben, als auch "Buntpigmente", welche der Folie eine bunte oder schwarze Farbe verleihen. Im allgemeinen liegt der mittlere Teilchendurchmesser der Pigmente im Bereich von 0,01 bis 1 μ m, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 μ m.

25 Übliche Pigmente sind Materialien wie z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Calciumcarbonat, Siliciumdioxid und Titandioxid bevorzugt eingesetzt werden.

Die Basisschicht enthält Pigmente, wenn vorhanden, im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basisschicht. Als 30 Pigmente sind Weißpigmente, insbesondere TiO₂, Siliciumdioxid und BaSO₄ bevorzugt. Diese Pigmente haben bevorzugt einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,7 μ m, insbesondere 0,01 bis 0,4 μ m.

Die Titandioxidteilchen bestehen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil und werden bevorzugt mit einem Überzug aus anorganischen Oxiden eingesetzt, wie er üblicherweise als Überzug für TiO₂-Weißpigment in 35 Papieren oder Anstrichmitteln zur Verbesserung der Lichtechtheit verwendet wird. Zu den besonders geeigneten anorganischen Oxiden gehören die Oxide von Aluminium, Silicium, Zink oder Magnesium oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen. Sie werden aus wasserlöslichen Verbindungen, z. B. Alkali-, insbesondere Natriumaluminat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Natriumsilikat oder Kieselsäure, in der wäßrigen Suspension ausgefällt. TiO₂-Partikel mit einem Überzug werden z. 40 B. in der EP-A-0 078 633 und EP-A-0 044 515 beschrieben.

Gegebenenfalls enthält der Überzug auch organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen. Bevorzugte organische Verbindungen sind Alkanole und Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Fettsäuren und primäre n-Alkanole mit 12 bis 24 C-Atomen, sowie Polydiorgano- 45 siloxane und/oder Polyorganohydrogensiloxane wie Polydimethylsiloxan und Polymethylhydrogensiloxan.

Der Überzug auf den TiO₂-Teilchen besteht gewöhnlich aus 1 bis 12 g, insbesondere 2 bis 6 g, anorganischer Oxide, gegebenenfalls sind zusätzlich 0,5 bis 3 g, insbesondere 0,7 bis 1,5 g, organische Verbindungen, jeweils bezogen auf 100 g TiO₂-Teilchen, enthalten. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die TiO₂-Teilchen mit Al₂O₃ oder mit Al₂O₃ und Polydimethylsiloxan beschichtet sind.

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfaßt in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 50 eine, gegebenenfalls beidseitig Deckschicht/en aus Polymeren aus α -Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Im allgemeinen enthält die Deckschicht mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-%, der α -olefinischen Polymeren, jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht.

Beispiele für derartige α -olefinische Polymere sind 55 ein Propylenhomopolymer oder ein Copolymer von Ethylen und Propylen oder Ethylen und Butylen-1 oder

Propylen und Butylen-1 oder
 ein Terpolymer von
 Ethylen und Propylen und Butylen-1 oder
 eine Mischung aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Terpolymeren oder
 5 ein Blend aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Terpolymeren, gegebenenfalls
 gemischt mit einem oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Terpolymeren,
 wobei insbesondere Propylenhomopolymer oder
 statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit
 einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, oder
 10 statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit
 einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%,
 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-
 1-Terpolymere mit
 einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und
 15 einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%,
 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder
 ein Blend aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und einem Propylen-Butylen-1-Copoly-
 meren
 mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%
 20 und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-%
 und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%,
 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends,
 bevorzugt sind.

Das in der Deckschicht bevorzugt eingesetzte Propylenhomopolymere enthält zum überwiegenden Teil
 25 (mindestens 90 %) Propylen und besitzt im allgemeinen einen Schmelzpunkt von 140 °C oder höher,
 vorzugsweise 150 bis 170 °C, wobei isotaktisches Homopolypropylen mit einem n-heptanlöslichen Anteil
 von 6 Gew.-% und weniger, bezogen auf das isotaktische Homopolypropylen, bevorzugt ist. Das Homopoly-
 mere hat im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 g/10 min bis 20 g/10 min, vorzugsweise 2,0 g/10
 min bis 15 g/10 min.

30 Gegebenenfalls enthält die Deckschicht das vorstehend für die Basisschicht beschriebene Propylenho-
 mopolymere, dessen n-heptanunlöslicher Anteil hochisotaktisch ist. Vorzugsweise besteht die Deckschicht
 im wesentlichen aus diesem Homopolymeren.

Die in der Deckschicht bevorzugt eingesetzten vorstehend beschriebenen Copolymeren weisen im
 allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der
 35 Schmelzpunkt liegt im allgemeinen im Bereich von 120 bis 140 °C. Die in der Deckschicht eingesetzten
 Terpolymeren haben einen Schmelzflußindex im Bereich von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis
 15 g/10 min, und einen Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend
 aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von
 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von
 40 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

Gegebenenfalls können alle vorstehend beschriebenen Deckschichtpolymeren in der gleichen Weise
 wie vorstehend für die Basisschicht beschrieben peroxidisch abgebaut sein, wobei grundsätzlich die
 gleichen Peroxide verwendet werden. Der Abbaufaktor für die Deckschichtpolymeren liegt im allgemeinen in
 einem Bereich von 3 bis 15, vorzugsweise 6 bis 10.

45 In einer matten Ausführungsform enthält die Deckschicht zusätzlich ein High Density Polyethylen
 (HDPE), welches mit den vorstehend beschriebenen Deckschichtpolymeren gemischt oder geblendet wird.
 Die Zusammensetzung und Einzelheiten der matten Deckschichten sind beispielsweise in der deutschen
 Patentanmeldung P 43 13 430.0 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Gegebenenfalls können der/den Deckschicht/en die vorstehend für die Basisschicht beschriebenen
 50 Additive wie Antistatika, Antiblockmittel, Pigmente, Gleitmittel, Neutralisationsmittel und Stabilisatoren zuge-
 setzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält/enhalten die Deckschicht/en eine Kombination
 von Antiblockmittel, vorzugsweise SiO₂, und Gleitmittel, vorzugsweise Polydimethylsiloxan.

Die erfindungsgemäße Folie umfaßt mindestens die vorstehend beschriebene Basisschicht, vorzugswei-
 se mindestens eine Deckschicht. Je nach ihrem vorgesehenen Verwendungszweck kann die Folie eine
 55 weitere Deckschicht auf der gegenüberliegenden Seite aufweisen. Gegebenenfalls kann/können auch
 einseitig eine oder beidseitig Zwischenschicht/en zwischen der Basis- und der/den Deckschicht/en aufge-
 bracht werden.

Bevorzugte Ausführungsformen der Polypropylenfolie sind dreischichtig. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls eine der vorstehend beschriebenen Polymeren oder Polymermischungen enthalten kann, welche aber nicht mit der ersten Deckschicht identisch sein muß.

5 Die zweite Deckschicht kann jedoch auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten.

Die Dicke der Deckschicht/en ist im allgemeinen größer als $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und liegt vorzugsweise im Bereich von $0,3$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $0,4$ bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$, wobei beidseitige Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

Die Zwischenschicht/en kann/können aus den für die Deckschichten beschriebenen α -olefinischen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht/bestehen die Zwischen-
10 schicht/en aus dem für die Basisschicht beschriebenen hochkristallinen Propylenhomopolymeren. Die Zwischenschicht/en kann/können die für die einzelnen Schichten beschriebenen üblichen Additive enthalten.

Die Dicke der Zwischenschicht/en ist im allgemeinen größer als $0,3\text{ }\mu\text{m}$ und liegt vorzugsweise im Bereich von $1,0$ bis $15\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $1,5$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$.

15 Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis $60\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere 5 bis $30\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise 6 bis $25\text{ }\mu\text{m}$, wobei die Basisschicht etwa 40 bis 100% der Gesamtfoliendicke ausmacht.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie
20 nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die Schicht oder die den einzelnen Schichten der Folie entsprechende/n Schmelze/n durch eine Flachdüse coextrudiert wird/werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung
25 vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Die biaxiale Streckung (Orientierung) wird im allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist.

Zunächst wird wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der
30 einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer
35 Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnelllaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckungsverhältnisse liegen im Bereich von $5,0$ bis 9 , vorzugsweise $5,5$ bis $8,5$. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von $5,0$ bis $10,0$, vorzugsweise $7,0$ bis $9,0$.

40 An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa $0,1$ bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die Abzugswalze oder -walzen, durch die die ausgepreßte Folie abgekühlt und verfestigt wird, durch einen Heiz- und Kühlkreislauf bei einer Temperatur von 10 bis
45 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise 20 bis $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, zu halten.

Die Temperaturen, bei denen Längs- und Querstreckung durchgeführt werden, können in einem relativ großen Bereich variieren und richten sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung vorzugsweise bei 80 bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Querstreckung vorzugsweise bei 120 bis $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

50 Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 37 bis 50 mN/m , vorzugsweise 39 bis 45 mN/m .

Bei der Coronabehandlung wird zweckmäßigerweise so vorgegangen, daß die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leitelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe
55 Spannung, meist Wechselspannung (etwa 5 bis 20 kV und 5 bis 30 kHz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen.

Für eine Flammbehandlung mit polarisierter Flamme (vgl. US-A-4,622,237) wird eine elektrische Gleichspannung zwischen einem Brenner (negativer Pol) und einer Kühlwalze angelegt. Die Höhe der angelegten Spannung beträgt zwischen 400 und 3 000 V, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 500 bis 2 000 V. Durch die angelegte Spannung erhalten die ionisierten Atome eine erhöhte Beschleunigung und treffen mit größerer kinetischer Energie auf die Polymeroberfläche. Die chemischen Bindungen innerhalb des Polymermoleküls werden leichter aufgebrochen, und die Radikalbildung geht schneller vonstatten. Die thermische Belastung des Polymeren ist hierbei weitaus geringer als bei der Standardflammbehandlung, und es können Folien erhalten werden, bei denen die Siegeleigenschaften der behandelten Seite sogar besser sind als diejenigen der nicht behandelten Seite.

Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch hervorragende mechanische Festigkeiten aus.

Der Elastizitätsmodul der Folie in Längsrichtung liegt bei größer 2 500 N/mm², vorzugsweise größer 700 N/mm², und der Elastizitätsmodul der Folie in Querrichtung liegt bei größer 4 000 N/mm², vorzugsweise größer 4 200 N/mm². Überraschenderweise wurde gefunden, daß zur Erzielung dieser ausgezeichneten Elastizitätsmodule im Vergleich zum Stand der Technik kein Harz zugesetzt werden muß. Nach dem Stand der Technik werden der Basisschicht etwa 15 bis 30 Gew.-% Harz zugegeben, um die guten mechanischen Eigenschaften zu erreichen. Die erfindungsgemäße Folie enthält kein Harz, so daß keine Harzablagerungen an der Schnecke des Extruders und an den Walzen der Längsstreckung auftreten. Außerdem zeichnet sich die Folie durch niedrige Warmblockwerte und durch ein ausgezeichnetes, blockfreies Verhalten bei der Weiterverarbeitung aus.

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Folien selbst mit einer Dicke von unter 20 µm noch ausreichend steif, um auf den modernen schnellaufenden Verpackungsmaschinen verarbeitet zu werden. Mit dieser Folie ist es daher möglich, den Kunststoffanteil von Verpackungen weiter zu senken, ohne daß Qualitätseinbußen der Verpackung auftreten.

Weiterhin zeichnen sich die Folien durch eine deutlich verbesserte Barriere vor allem gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff aus. Überraschenderweise wurde auch hier gefunden, daß zur Erzielung dieser guten Barrierewerte der Folie kein Harz zugesetzt werden muß. Bei der eingangs im Stand der Technik beschriebenen 25 µm dicken Folie mit einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 1,1 g/m²·d kann beispielsweise ohne Zugabe von Kohlenwasserstoffharz die Wasserdampfbarriere auf 0,9 g/m²·d herabgesetzt werden. Bei Folien nach dem Stand der Technik ist dafür die Zugabe von mindestens 5 bis 10 Gew.-% Harz notwendig.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

Schmelzflußindex

Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen.

Schmelzpunkt

DSC-Messung, Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min.

Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird gemäß DIN 53 122 Teil 2 bestimmt. Die Bestimmung der Sauerstoffbarrierewirkung erfolgt gemäß Entwurf DIN 53 380 Teil 3 bei einer Luftfeuchte von 53 %.

Trübung

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen.

Glanz

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 60° oder 85° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

5 Bedruckbarkeit

Die coronabehandelten Folien wurden 14 Tage nach ihrer Produktion (Kurzzeitbeurteilung) bzw. 6 Monate nach ihrer Produktion (Langzeitbeurteilung) bedruckt. Die Farbhaftung wurde mittels Klebebandtest beurteilt. Konnte mittels Klebeband wenig Farbe abgelöst werden, so wurde die Farbhaftung mit mäßig und bei deutlicher Farbablösung mit schlecht beurteilt.

Reißfestigkeit, Reißdehnung

Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden nach DIN 53455 bestimmt.

15

E-Modul

Der E-Modul wird gemäß DIN 53 457 bzw. ASTM 882 bestimmt.

20 Bestimmung des Warmblockverhaltens

Zur Messung des Warmblockverhaltens werden zwei einseitig filzbeklebte Holzklötzchen mit den Abmessungen 72 mm x 41 mm x 13 mm in die zu vermessende Folie eingeschlagen und gesiegelt. Auf die mit den Filzauflagen zueinandergekehrten Holzklötzchen wird ein Gewicht von 200 g plaziert und dieser Aufbau in einen auf 70 °C vortemperierten Wärmeofen gebracht und dort über 2 h belassen. Danach wird für 30 min auf Raumtemperatur (21 °C) abgekühlt, das Gewicht von den Holzklötzchen heruntergenommen und das obere Klötzchen mittels einer mechanischen Apparatur vom unteren Klötzchen heruntergezogen. Die Auswertung erfolgt über 4 Einzelmessungen, über die dann eine maximale Abschubkraft (gemessen in N) festgestellt wird. Die Spezifikation ist erfüllt, wenn keine der Einzelmessungen über 5 N liegt.

30

Molekulargewichtsbestimmung

Das mittlere Molekulargewicht M_w und M_n (Gewichtsmittel M_w und Zahlenmittel M_n) und die mittlere Molmassen-Dispersität wurden in Anlehnung an DIN 55 672, Teil 1, mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Anstelle von THF wurde als Elutionsmittel Orthodichlorbenzol verwendet. Da die zu untersuchenden olefinischen Polymeren bei Raumtemperatur nicht löslich sind, wird die gesamte Messung bei erhöhter Temperatur (≈ 135 °C) durchgeführt.

Isotaktischer Anteil

40

Sowohl der isotaktische Anteil des Homopolymeren als auch der isotaktische Anteil der Folie können in Näherung durch die unlösliche Fraktion des Rohstoffes bzw. der Folie in einem geeigneten Lösungsmittel charakterisiert werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen n-Heptan zu verwenden. Üblicherweise führt man eine Soxhlet-Extraktion mit siedendem n-Heptan durch. Zur Erzielung einer guten Reproduzierbarkeit ist es zweckmäßig, das Soxhlet anstelle von Granulat mit einem Preßling zu befüllen. Die Dicke des Preßlings sollte hierbei 500 Mikrometer nicht übersteigen. Für die quantitative Erfassung des ataktischen Anteils (n-heptanlöslichen Anteils) des Homopolymeren ist es von entscheidender Bedeutung, eine ausreichende Extraktionszeit sicherzustellen. In der Regel liegt die Extraktionszeit im Bereich von 8 bis 24 Stunden.

Die operationelle Definition des isotaktischen Anteils PP_{iso} in Prozent ist gegeben durch das Verhältnis der Gewichte der getrockneten n-heptanunlöslichen Fraktion zur Einwaage:

$$PP_{iso} = 100 \times (\text{n-heptanunlösliche Fraktion/Einwaage})$$

Eine Analyse des getrockneten n-Heptan-Extraktes zeigt, daß dieser in der Regel nicht aus reinem ataktischen Propylenhomopolymeren besteht. Bei der Extraktion werden auch aliphatische und olefinische Oligomere, insbesondere isotaktische Oligomere sowie auch mögliche Zusatzstoffe wie z. B. hydrierte Kohlenwasserstoffharze, miterfäßt.

Kettenisotaxie-Index

Der oben definierte isotaktische Anteil PP_{iso} ist für die Charakterisierung der Kettenisotaxie des Homopolymeren nicht ausreichend. Es erweist sich als sinnvoll, den Kettenisotaxie-Index II des Homopolymeren mittels hochauflösender ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu bestimmen, wobei als NMR-Probe nicht der Originalrohstoff, sondern dessen n-heptanunlösliche Fraktion zu wählen ist. Zur Charakterisierung der Isotaxie von Polymerketten benutzt man in der Praxis meist den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Triaden-Isotaxie-Index II (Triaden).

Bestimmung des triadenbezogenen Kettenisotaxie-Index II (Triaden)

Die Bestimmung des Kettenisotaxie-Index II (Triaden) des n-heptanunlöslichen Anteils des Homopolymeren sowie der Folie wird aus dessen bzw. deren ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Man vergleicht die Intensitäten von Triaden-Signalen, welche aus den Methylgruppen mit unterschiedlichen lokalen Umgebungen resultieren.

Hinsichtlich der Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums sind zwei Fälle zu unterscheiden:

A) Der untersuchte Rohstoff ist ein Propylenhomopolymer ohne statistischen C_2 -Gehalt.

B) Der untersuchte Rohstoff ist ein Propylenhomopolymer mit einem geringen statistischen C_2 -Gehalt, im folgenden C_2C_3 -Copolymer genannt.

Fall A:

Der Kettenisotaxie-Index des Homopolymeren wird aus dessen ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Man vergleicht die Intensitäten von Signalen, welche aus den Methylgruppen mit unterschiedlicher Umgebung resultieren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum eines Homopolymeren treten im wesentlichen drei Gruppen von Signalen, sogenannte Triaden, auf.

1. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 21 bis 22 ppm tritt die "mm-Triade" auf, welche den Methylgruppen mit links und rechts unmittelbar benachbarten Methylgruppen zugeordnet wird.

2. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 20,2 bis 21 ppm tritt die "mr-Triade" auf, welche den Methylgruppen mit links oder rechts unmittelbar benachbarten Methylgruppen zugeordnet wird.

3. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 19,3 bis 20 ppm tritt die "rr-Triade" auf, welche den Methylgruppen ohne unmittelbar benachbarte Methylgruppen zugeordnet wird.

Die Intensitäten der zugeordneten Signalgruppen werden als Integral der Signale bestimmt. Der Kettenisotaxie-Index ist wie folgt definiert:

$$II \text{ (Triaden)} = \frac{J_{mm} + 0,5 J_{mr}}{J_{mm} + J_{mr} + J_{rr}} \cdot 100$$

worin J_{mm} , J_{mr} und J_{rr} die Integrale der zugeordneten Signalgruppen bedeuten.

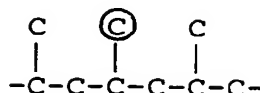
Fall B:

Figur 1 ist eine schematisch vergrößerte Darstellung eines ^{13}C -NMR Spektrums von einem Ethylen-Propylen-Copolymeren. Die chemische Verschiebung der interessierenden Methylgruppen liegt im Bereich 19 bis 22 ppm. Wie in Figur 1 ersichtlich kann das Spektrum der Methylgruppen in drei Blöcke unterteilt werden. In diesen Blöcken erscheinen die CH_3 -Gruppen in triadischen Sequenzen, deren Zuordnung zu den lokalen Umgebungen im folgenden näher erläutert wird:

Block 1:

CH_3 -Gruppen in der PPP-Sequenz (mm-Triade)

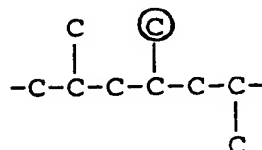
5



Block 2:

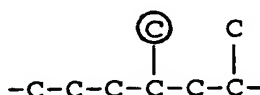
10 CH₃-Gruppen in der PPP-Sequenz (mr- oder rm-Triaden)

15



und CH₃-Gruppen in der EPP-Sequenz (m-Kette):

20

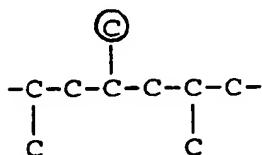


25

Block 3

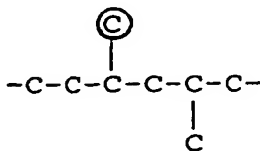
30 CH₃-Gruppen in der PPP-Sequenz (rr-Triaden):

35



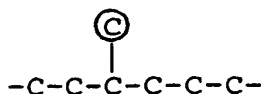
40 CH₃-Gruppen in einer EPP-Sequenz (r-Kette):

45



CH₃-Gruppen in einer EPE-Sequenz:

50



55

Bei der Bestimmung des triadenbezogenen Kettenisotaxie-Index II (Triaden) des n-heptanunlöslichen Anteils eines Ethylen-Propylen-Copolymers werden nur PPP-Triaden in Betracht gezogen, d. h. nur solche

Propylen-Einheiten, die zwischen zwei benachbarten Propylen-Einheiten liegen (siehe auch EP-B-0 115 940, Seite 3, Zeilen 48 und 49).

Die Definition des Triaden-Isotaxie-Index eines Ethylen-Propylen-Copolymers lautet:

$$I\text{I (Triaden)} = 100 \times (J_{mm}/J_{ppp})$$

Berechnung des Kettenisotaxie-Index eines Ethylen-Propylen-Copolymers:

1. J_{mm} ist gegeben durch das Peakintegral von Block 1.
2. Berechne das Integral (J_{gesamt}) aller Methylgruppenpeaks in den Blöcken 1, 2 und 3.
3. Durch einfache Betrachtungen läßt sich zeigen, daß $J_{ppp} = J_{gesamt} - J_{EPP} - J_{EPE}$.

Probenvorbereitung und Messung:

60 bis 100 mg Polypropylen werden in 10 mm-NMR-Röhrchen eingewogen und Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan in einem Mischungsverhältnis von etwa 1,5:1 zugegeben, bis eine Füllhöhe von ca. 45 mm erreicht ist. Die Suspension wird so lange (in der Regel ca. eine Stunde) bei ca. 140 °C aufbewahrt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Um den Lösevorgang zu beschleunigen, wird die Probe von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab gerührt.

Die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums erfolgt bei erhöhter Temperatur (in der Regel 365 K) unter Standardmeßbedingungen (halbquantitativ).

Beispiel 1

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau mit einer Gesamtdicke von 16 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 0,6 µm.

A-Basissschicht:

99,85 Gew.-% hochisotaktisches Polypropylen der Firma Solvay mit dem Markennamen ®Eltex P HCL 480
0,15 Gew.-% N,N-bis-ethoxyalkylamin
Der n-heptanunlösliche Anteil der Folie hatte einen mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie gemessenen Kettenisotaxie-Index von 96 %.

B-Deckschichten:

98,77 Gew.-% statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres mit einem C_2 -Gehalt von 4,5 Gew.-%
0,33 Gew.-% SiO_2 als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 2 µm
0,90 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 30 000 mm²/s
Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	A-Schicht:	280 °C
		B-Schichten:	280 °C
	Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
Längsstreckung:	Temperatur:		135 °C
	Längsstreckverhältnis:		6,5
Querstreckung:	Temperatur:		160 °C
	Querstreckverhältnis:		8,5
Fixierung:	Temperatur:		110 °C
	Konvergenz:		20 %

Bei dem Querstreckverhältnis $\lambda_Q = 8,5$ handelt es sich um einen Effektivwert. Dieser Effektivwert berechnet sich aus der Endfolienbreite B, reduziert um die zweifache Säumstreifenbreite b, dividiert durch die Breite der längsgestreckten Folie C, ebenfalls um die zweifache Säumstreifenbreite b reduziert.

Zahlenangaben:	Endfolienbreite	B = 4 000 mm
	Endfoliendicke	d = 16 μm
	Säumstreifenbreite	b = 40 mm
	Breite der längsgestreckten Folie	C = 530 mm

Die auf diese Weise hergestellte Folie hatte die in der Tabelle aufgelisteten Eigenschaften (erste Zeile: Beispiel 1).

10 Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 wurde eine dreischichtige Folie mit einer Gesamtdicke von 16 μm und mit Deckschichtdicken von jeweils 0,5 μm hergestellt. Die Rohstoffzusammensetzung für die Basisschicht und für die Deckschichten ist ebenfalls die gleiche wie in Beispiel 1. Geändert wurden lediglich die Bedingungen in der Längs- und Querstreckung:

Längsstreckung:	Temperatur:	135 °C
	Längsstreckverhältnis:	7,5
Querstreckung:	Temperatur:	160 °C
	Querstreckverhältnis:	8,0

Die Folieneigenschaften sind in der Tabelle - zweite Zeile (Beispiel 2) - aufgelistet.

25 Beispiel 3

Die Rezeptur für die Basisschicht wurde wie in Beispiel 1 gewählt. Bei den Deckschichten wurde der Siloxangehalt von 0,9 Gew.-% auf 1,6 Gew.-% erhöht. Damit wurde das Schlupfvermögen der Folie stark verbessert. Die Verfahrensbedingungen waren diejenigen aus Beispiel 2.

Beispiel 4

Für die Basisschicht wurde die Rezeptur von Beispiel 2 übernommen. Zusätzlich enthielt die Basisschicht noch Erucasäureamid als Gleitmittel in der Konzentration von 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Basisschicht. Die Deckschichten enthielten ebenfalls das hochisotaktische Polypropylen der Firma Solvay. Als Antiblockmittel wurde in den Deckschichten das Siliciumdioxid aus Beispiel 1 in der gleichen Konzentration verwendet. Die Verfahrensparameter wurden Beispiel 2 entnommen.

40 Beispiel 5

Die Dicke der Basisschicht wurde beibehalten. Die Deckschichtdicken betrugen jeweils 1 μm . Die Basisschicht entsprach der aus Beispiel 1. Die Deckschichten waren wie in Beispiel 1 symmetrisch angeordnet und hatten folgende Rezeptur:

68,77 Gew.-% statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres mit einem C₂-Gehalt von 4,6 Gew.-%
30,0 Gew.-% Hochdruckpolyethylen mit einem Schmelzflußindex von 2 g/10 min der Firma Hoechst mit dem Markennamen ®HOSTALEN GD 7255

0,33 Gew.-% SiO₂ als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 2 μm

0,90 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 30 000 mm²/s

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren wie in Beispiel 1 angegeben.

Im Vergleich zu den bisherigen Beispielen hatte die Folie ein mattes Aussehen.

Beispiel 6

Die Rezeptur der Folie war wie im Beispiel 1. Die Streckbedingungen wurden Beispiel 1 entnommen. Die Foliendicke betrug jetzt 20 μm anstelle von 16 μm .

Vergleichsbeispiel 1

In Bezug auf die Dickenverhältnisse, den Folienaufbau und die Verfahrensbedingungen wurde kein Unterschied zu Beispiel 1 gemacht. Anstelle des in der Basisschicht eingesetzten Materials der Firma Solvay (®Eltex P HCL 480) wurde jetzt das nach dem Stand der Technik bekannte Material der Firma Solvay (®Eltex PHP 405) gewählt. Der n-heptanunlösliche Anteil der Folie hatte einen mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie gemessenen Kettenisotaxie-Index von 92 %. Die resultierenden Folieneigenschaften sind in der Tabelle aufgelistet.

10 Vergleichsbeispiel 2

Es wurde das in der EP-A-0 046 833 aufgeführte Beispiel 1 nachgearbeitet. Der n-heptanlösliche Anteil der Folie hatte einen mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie gemessenen Kettenisotaxie-Index von 93 %. Der Harzanteil in der Basisschicht betrug 10 Gew.-%. Im Vergleich zur erfindungsgemäßen Folie (vgl. Beispiel 6) sind die Barrierewerte für Wasserdampf und der Zug-Elastizitätsmodul deutlich niedriger.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABELLE

	Folien- dicke	E-Modul	Reißfestigkeit	Reißdehnung	Glanz	Wasserdampf- durchlässigkeit	Trübung	Reibung	Kratzfestigkeit	Warmblock- verhalten
	µm	DIN 53 457 längs/quer N/mm ²	DIN 53 455 längs/quer N/mm ²	DIN 53 455 längs/quer %	DIN 67 530	DIN 53 122 g/m ² ·d	ASTM D 1003-52 %	14 Tage nach Produk- tion B-Seite/B'-Seite	ΔTrübung	N
B1	16	2 800/4 100	200/230	140/70	100	1,4	2,0	0,23/0,25	25	1,5
B2	16	3 000/4 250	200/250	120/70	100	1,4	2,0	0,25/0,25	25	1,0
B3	16	3 100/4 300	200/270	120/70	100	1,4	2,0	0,20/0,20	25	1,5
B4	16	3 300/4 400	220/280	110/70	105	1,4	1,0	0,24/0,25	10	-
B5	16	2 700/4 050	190/240	140/70	20	1,45	40	0,20/0,20	35	0,5
B6	16	2 800/4 100	200/240	140/70	100	1,1	2,0	0,25/0,27	25	1,3
VB1	16	2 300/4 100	150/320	160/70	100	1,8	2,0	0,23/0,25	25	3,0
VB2	20	2 200/4 200	140/320	155/65	100	0,88	2,0	0,24/0,27	27	7,0

B = Beispiel; VB = Vergleichsbeispiel

B-Seite: Walzensseite

B'-Seite: Seite für die Corona- oder Flammbehandlung, falls diese Behandlung durchgeführt wird

55 Patentansprüche

1. Biaxial orientierte Polypropylenfolie, dadurch gekennzeichnet, daß der n-heptanunlösliche Anteil der Folie einen Kettenisotaxie-Index, gemessen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie, von mindestens 95 %

aufweist, daß die Basisschicht im wesentlichen kein Harz enthält und daß der Elastizitätsmodul der Folie in Längsrichtung größer 2 500 N/mm² und der Elastizitätsmodul der Folie in Querrichtung größer 4 000 N/mm² ist.

- 5 2. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserdampfbarriere (WDD) der Folie (DIN 53 122) die Formel

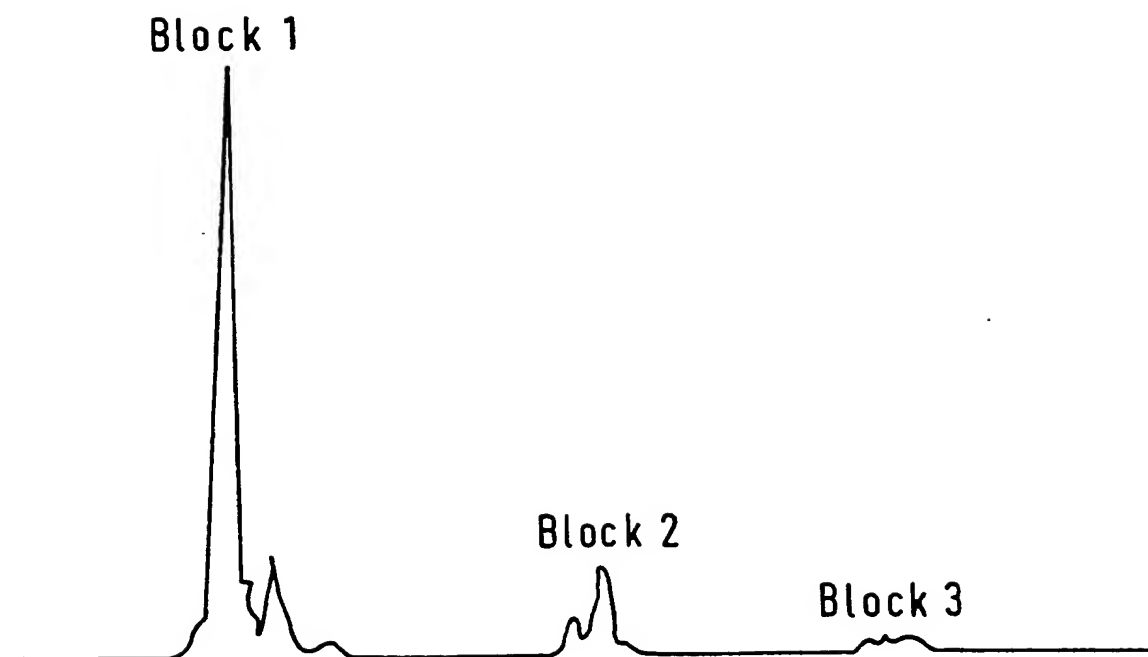
10
$$WDD \leq \frac{C}{d}$$

erfüllt, wobei d die Dicke der Folie in µm und C = 22,5 g·µm/m² sind.

- 15 3. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elastizitätsmodul der Folie in Längsrichtung größer 2 700 N/mm² und der Elastizitätsmodul der Folie in Querrichtung größer 4 200 N/mm² ist.
- 20 4. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reißfestigkeit in Längsrichtung größer 160 N/mm² und in Querrichtung größer 230 N/mm² ist und die Reißdehnung in Längsrichtung kleiner 140 % und in Querrichtung größer 60 % ist.
- 25 5. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht ein Polypropylen enthält, dessen n-heptanunlöslicher Anteil einen Kettenisotaxie-Index, gemessen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie, von mindestens 95 %, vorzugsweise 95,5 bis 98 %, aufweist.
- 30 6. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht ein Polypropylen enthält, dessen M_w/M_n größer 6, vorzugsweise 7 bis 15, ist.
7. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylenpolymer der Basisschicht peroxidisch abgebaut ist und das M_w/M_n kleiner 6, vorzugsweise 2 bis 6, ist.
- 35 8. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Abbaufaktor 3 bis 15, vorzugsweise 6 bis 10, beträgt.
- 40 9. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einseitig, vorzugsweise beidseitig, eine Deckschicht aus α-olefinischen Polymeren aufweist.
- 45 10. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht/en ein Propylenhomopolymer enthält/enthalten, dessen n-heptanunlöslicher Anteil einen Kettenisotaxie-Index, gemessen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie, von mindestens 95 %, vorzugsweise 95,5 bis 98 %, aufweist.
- 50 11. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere der Deckschicht/en peroxidisch abgebaut ist und der Abbaufaktor im Bereich von 3 bis 15, vorzugsweise 6 bis 10, liegt.
- 55 12. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein- oder beidseitige Zwischenschicht/en aus α-olefinischen Polymeren zwischen der Basis- und der/den Deckschicht/en angebracht ist/sind.
13. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht/en ein Propylenhomopolymer enthält/enthalten, dessen n-heptanunlöslicher Anteil einen Kettenisotaxie-Index, gemessen mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie, von mindestens 95 %, vorzugs-

weise 95,5 bis 98 %, aufweist.

14. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Polymere der Zwischenschicht/en peroxidisch abgebaut ist/sind und der Abbaufaktor im Bereich von 3 bis 15, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 10, liegt.
15. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht/en Pigment, vorzugsweise Titandioxid, enthält/enthalten.
16. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht Antistatikum, vorzugsweise tertiäres aliphatisches Amin, enthält.
17. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht Pigment, vorzugsweise TiO_2 , enthält.
18. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht/en Gleitmittel, vorzugsweise Polydimethylsiloxan, und Antiblockmittel, vorzugsweise SiO_2 , enthält/enthalten.
19. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht/en Neutralisationsmittel, Stabilisator, Antistatika und/oder Antiblockmittel enthält/enthalten.
20. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, daß die Deckschicht/en siegelfähig ist/sind.
21. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, daß die Deckschicht/en nicht siegelfähig ist/sind.
22. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Folie 4 bis 60 μm , insbesondere 5 bis 30 μm und vorzugsweise 6 bis 25 μm beträgt, wobei die Basisschicht etwa 40 bis 60 % der Gesamtdicke ausmacht.
23. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einschichtig ist.
24. Verfahren zur Herstellung einer Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierung in Längsrichtung mit einem Längsstreckverhältnis von 5:1 bis 9:1 und in Querrichtung mit einem Querstreckverhältnis von 5:1 bis 10:1 erfolgt.
25. Verwendung der Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 23 als Verpackungsfolie.
26. Verwendung der Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 23 als Kaschierfolie.
27. Verpackung, enthaltend eine Polypropylenfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 4857

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE-A-39 40 173 (HOECHST) * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 11 * * Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 2, Zeile 46 * * * Spalte 3, Zeile 45 - Zeile 67 * * Spalte 5, Zeile 62 - Zeile 68 * * Spalte 6, Zeile 1 - Zeile 45 * ---	1-6, 9-13, 15-20, 22,24-27	C08L23/10 B32B27/32 C08J5/18
X	EP-A-0 282 917 (HOECHST) * Seite 2, Zeile 39 - Zeile 46 * ---	1-6, 9-13, 15-20, 22,24-27	
X	EP-A-0 538 746 (HOECHST) * Seite 2, Zeile 40 - Zeile 51 * * Seite 3, Zeile 46 - Zeile 48 * * Seite 4, Zeile 41 - Zeile 56 * ---	1-6, 9-13, 15-19, 21,22, 24-27	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08L B32B C08J
X	DE-A-41 28 820 (HOECHST) * Seite 3, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 19 * ---	7,8,14	
X	EP-A-0 298 730 (COURTAULDS FILMS AND PACKAGING) * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 10 * -----	1-27	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. Januar 1995	Prüfer Schmidt, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)

THIS PAGE BLANK (USPTO)